



TITLE:

Square-wave Polarographic Determination
of Trace of Metals by using Chelate-
substitution Reaction(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hagiwara, Kazuyoshi

CITATION:

Hagiwara, Kazuyoshi. Square-wave Polarographic Determination of Trace of Metals by
using Chelate-substitution Reaction. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212181>

RIGHT:

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 萩 原 一 芳 はぎ わら かず よし |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 論 理 博 第 180 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 42 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当 |
| 学 位 論 文 題 目 | Square-wave Polarographic Determination of Trace of Metals by using Chelate-substitution Reaction (キレート置換反応を用いる微量金属のク形波ポーログラフ定量) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 藤永太郎 教 授 波多野博行 教 授 重松恒信 |

論 文 内 容 の 要 旨

ク形波ポーログラフ法は常法の直流加電圧直流電流記録法と異なり、直流の加電圧にク形波交流を重ねて電解し、対応する交流電流成分を取出して記録する方法であって、可逆性の電極反応を示す金属イオンについては $10^{-7} M$ の定量感度をもっている。しかし、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムといったアルカリ土類金属は難還元性であって直接定量が困難であるため本法によっては検討されていない。またトリウムも還元波を与えないためにその直接定量は不可能であった。

申請者は主論文においてこれらの元素をとりあげ、アルカリ土類金属についてはカドミウムのエチレンジアミン四酢酸キレート (Cd-EDTA と略記)、トリウムについては鉛のエチレンジアミン四酢酸キレート (Pb-EDTA と略記) をそれぞれ試薬として用い、置換されて遊離するカドミウムあるいは鉛をク形波ポーログラフ法によって定量することによって、いずれも $10^{-6} M$ の位の微量を定量している。

すなわち主論文第 1 部第 2 部および第 3 部においては Cd-EDTA の見かけの生成定数とアンモニア濃度との関係を求め、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムとの置換反応について基礎的な研究を行っている。その結果第 1 部では $0.3 M$ 以上のアンモニア濃度において Ca-EDTA の見かけの生成定数が Cd-EDTA のそれより大となることを明らかにし、さらに置換反応が定量的に進行するための諸条件を検討して $1 M$ アンモニア濃度が最適であることを明らかにしている。すなわち本条件下においてはカルシウムとカドミウムの置換は定量的に進行し、他方マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属はほとんど置換しない。また鉄、銅、チタン、ビスマスなど多くの共存元素も水酸化物あるいは安定なアンミン錯塩を生成して本カルシウム定量法を妨害しないことを示している。ついで第 2 部においては同様の理論と実験にもとづいてマグネシウムの定量を行なっている。すなわちさらにアンモニア濃度を上げて $5 M$ にすれば、マグネシウムもカドミウムと置換することを実証し、これによってカルシウムとマグネシウムの含量が定量できること、従って第 1 部の方法によって定量したカルシウムの量を知れば、両者の示差定量が可能であるとしている。なおこの際、 $1 M$ 水酸化カリウムを含む $5 M$ アンモ

ニア溶液を用いればマグネシウムはもはや置換せず、ストロンチウムが置換することから両者の示差定量が可能であるとしている。第3部においてはストロンチウムがアンモニア濃度 5 M において定量的にカドミウムと置換することを確認めたのち、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの3者が共存する試料についてそれぞれの示差定量を行なう方法を開発している。すなわち、まず 1 M アンモニア溶液中でカルシウムのみを定量し、ついで 5 M アンモニア溶液中で3者の含量を求め、さらに 1 M 水酸化カリウムを含む 5 M アンモニア溶液中でストロンチウムとカルシウムの含量を求めるという方法である。本法を実試料に応用した結果はいずれも満足すべきものであることを示している。

次に主論文第4部においては、Pb-EDTA の見かけの生成定数とトリウムの加水分解の挙動を考慮して、溶液の pH を 2.9 ないし 3.7 の間に調整すればトリウムが鉛と定量的に置換する事実を見出している。その結果、この条件下においてトリウムのク形波ポーラログラフ分析を行なえば 1×10^{-6} M という微量のトリウムまで定量しうることを、また通常しばしば共存すると考えられるジルコニウムは本法を妨害するがこれをテノイルトリフルオロアセトンのベンゼン溶液で抽出分離すればトリウムのみを水層に残して除去しうることを見出し、その方法を応用して酸化ジルコニウム中に含まれる 0.008% のトリウムを定量している。

参考論文25編はいずれも分析化学の研究であるが、其1ないし其4は主論文に関連したク形波ポーラログラフ法、其5ないし其9は炭酸水素塩を支持電解質とした直流ポーラログラフ法の基礎研究、其10ないし其20は光度定量法、其21および其22は容量分析、其23はポーラログラフ法、其24は蛍光X線法、其25はペーパークロマトグラフ法のそれぞれ応用分析化学的研究である。

論文審査の結果の要旨

アルカリ土類金属は相互に化学的性質が類似している為に、共存している場合は特にその微量を正確に定量することは容易でない。一方、最近広く微量分析に応用されるようになってきたク形波ポーラログラフ法は、可逆性の電極反応を示す金属イオンについては 10^{-7} M の濃度まで定量が可能であるが、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムのような難還元性の金属の直接定量には応用が困難であり、また相互の示差定量ができない。従って、アルカリ土類金属の微量を定量する目的をもってク形波ポーラログラフ法の検討が行なわれたことはなく、また当然示差定量も成功していない。またトリウムは極めて難還元性であって、ポーラログラフ波を示さないから、これ又ク形波ポーラログラフ法によって検討されたことがなかった。

申請者萩原一芳は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA と略記) の適当な金属とのキレートを経験試薬とし、それぞれのアルカリ土類金属、あるいはトリウムと、キレート金属との置換を行なわせて遊離する金属によってそれらを定量する新しい微量定量法を開発したものである。本分析法の開発にあたっては、遊離させるべき金属の電極における反応の可逆性について特別の考慮が払われており、また置換反応を行なわせる溶液の組成、とくに競争錯形成剤の選択や pH の調節において格別の検討を行なっている。いずれも予め理論的に考察して最適条件を計算にもとづいて予知すると共に、実験によってこれを確かめ、更に実試料についてその確立された分析法を応用している。

主論文第1部では、中間試薬としてカドミウムと EDTA のキレート (Cd-EDTA と略記) を用いることの利点が考察されており、ついでカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムと EDTA とのキレートの生成定数がそれぞれ $10^{10.70}$, $10^{8.69}$, $10^{8.63}$, $10^{7.76}$ (20°C , $\mu=0.1$ において) であり、Cd-EDTA のそれが $10^{16.46}$ であることにもとづいてカルシウムが定量的にカドミウムと置換する適当な最小のアンモニア濃度を計算し、それが 0.8 M であることを確かめている。ついでこのような理論的考察にもとづいて、実験条件を 1 M アンモニア溶液と定め、この液性においては $3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ M の濃度範囲においてカルシウムの定量が可能であること、他の共存元素、たとえば、鉄、銅、チタン、ビスマスは定量を妨害しないこと、またマグネシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属はカドミウムと置換しないことなどを計算と実験の双方から確かめている。

主論文第2部においては、マグネシウムについて同様の検討を行ない、カドミウムとの置換は 5 M アンモニア溶液中で定量的であること、この際カルシウムとストロンチウムも定量的に置換するが 1 M 水酸化カリウムを含む 5 M アンモニア溶液中ではマグネシウムのみが水酸化物となってカドミウムと置換しないことから、マグネシウムを示差定量しうることを見出している。

主論文第3部では、第1部、第2部の所見にもとづき、1 M アンモニア溶液中においてカルシウムのみを定量し、ついで 5 M アンモニア溶液中において3者の含量を求め、さらに 1 M 水酸化カリウム、5 M アンモニア溶液中においてストロンチウムとカルシウムの含量を求めることによって3者を示差的に定量する方法を確立している。なお、本法を3者共存する試料の分析に応用して満足すべき結果を得ている。

主論文第4部では、ポーラログラフ的に不活性な元素であるトリウムを定量するに当って同様キレート置換反応を応用しているのであるが、本研究においては、第3部と同様理論的考察にもとづいて、中間試薬として鉛と EDTA のキレートを用いるべきこと、またこの際溶液としては pH が 2.9ないし 3.7の間にあるべきことを明らかにしている。なお、検討の結果、推奨された実験条件下では 1×10^{-6} M 以上の濃度において定量が可能であることを示すとともに本法を酸化ジルコニウム中の約 0.008%のトリウムの定量に応用し、優れた結果を得ている。

また、参考論文25編はいずれもク形波ポーラログラフ法、光度定量法、容量分析法など分析化学に関する研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者萩原一芳はク形波ポーラログラフを用い、EDTA の適当なキレートを中間試薬として、従来微量定量の困難であったアルカリ土類金属およびトリウムについてその新しい分析法の開発に成功したものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。